

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-002098

(43)Date of publication of application : 08.01.2002

(51)Int.Cl.

B41M 5/00  
B41J 2/01  
// C09D 11/00

(21)Application number : 2000-186729

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 21.06.2000

(72)Inventor : HANMURA MASAHIRO  
ONISHI HIROYUKI

## (54) RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a recording medium capable of providing a recording article having excellent gas resistance or the like and capable of being preserved for a long period.

SOLUTION: The recording medium comprises dye inks of at least three colors of cyan, magenta and yellow in such a manner that a character and/or an image is formed of the dye ink of the cyan color by an ink set containing a phthalocyanine dye. The medium also comprises an amino acid having a mercapto group and a light resistant improver.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-2098

(P2002-2098A)

(43)公開日 平成14年1月8日(2002.1.8)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
			E 2 H 0 8 6
B 4 1 J 2/01		C 0 9 D 11/00	4 J 0 3 9
// C 0 9 D 11/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-186729(P2000-186729)

(22)出願日 平成12年6月21日(2000.6.21)

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 半村 昌弘

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 大西 弘幸

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74)代理人 100095728

弁理士 上柳 雅登 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 記録媒体

(57)【要約】

【課題】 耐ガス性等に優れ、長期保存が可能な記録物を提供し得る記録媒体を提供すること。

【解決手段】 本発明の記録媒体は、少なくとも、シアン、マゼンタ及びイエローの3色それぞれの染料インクを備え、シアン色の染料インクが、フタロシアニン系染料を含有するインクセットにより、文字及び／又は画像が形成される記録媒体において、メルカプト基を有するアミノ酸及び耐光性向上剤を含有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、シアン、マゼンタ及びイエローの 3 色それぞれの染料インクを備え、シアン色の染料インクが、フタロシアニン系染料を含有するインクセットにより、文字及び／又は画像が形成される記録媒体において、

メルカプト基を有するアミノ酸及び耐光性向上剤を含有する記録媒体。

【請求項 2】 少なくとも、シアン、マゼンタ及びイエローの 3 色それぞれの染料インクを備え、シアン色の染料インクが、フタロシアニン系染料を含有し、マゼンタ色及びイエロー色の染料インクが、それぞれ耐光性向上剤を含有するインクセットにより、文字及び／又は画像が形成される記録媒体であって、

メルカプト基を有するアミノ酸を含有する記録媒体。

【請求項 3】 前記記録媒体が、基材上にインク受容層を設けてなり、該インク受容層が、前記メルカプト基を有するアミノ酸を 0.1～5 重量%及び前記耐光性向上剤を 0.1～3 重量%を含有する請求項 1 記載の記録媒体。

【請求項 4】 前記マゼンタ色及び前記イエロー色の染料インクが、それぞれ前記耐光性向上剤を 0.1～3 重量%含有し、前記記録媒体が、基材上にインク受容層を設けてなり、該インク受容層が、前記メルカプト基を有するアミノ酸を 0.1～5 重量%含有する請求項 2 記載の記録媒体。

【請求項 5】 前記メルカプト基を有するアミノ酸が、L-システインである請求項 1～4 の何れかに記載の記録媒体。

【請求項 6】 前記耐光性向上剤が、紫外線吸収剤、光安定剤、消光剤及び酸化防止剤からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 1～5 の何れかに記載の記録媒体。

【請求項 7】 前記フタロシアニン系染料が、C. I. ダイレクトブルー 199 である請求項 1～6 の何れかに記載の記録媒体。

【請求項 8】 インクジェット記録方法に用いられる請求項 1～7 の何れかに記載の記録媒体。

【請求項 9】 少なくとも、シアン色の染料及び水を含有し、該シアン色の染料がフタロシアニン系染料である染料インクにおいて、

メルカプト基を有するアミノ酸を含有する染料インク。

【請求項 10】 前記フタロシアニン系染料を 0.5～4 重量%及び前記メルカプト基を有するアミノ酸を 0.1～3 重量%含有する請求項 9 記載の染料インク。

【請求項 11】 前記フタロシアニン系染料が、C. I. ダイレクトブルー 199 である請求項 9 又は 10 記載の染料インク。

【請求項 12】 前記メルカプト基を有するアミノ酸が、L-システインである請求項 9～11 の何れかに記

載の染料インク。

【請求項 13】 インクジェット記録方法に用いられる請求項 9～12 の何れかに記載の染料インク。

【請求項 14】 少なくとも、シアン、マゼンタ及びイエローの 3 色それぞれの染料インクを備え、シアン色の染料インクとして、請求項 9～13 の何れかに記載の染料インクを備えたインクセットであって、マゼンタ色及びイエロー色の染料インクが、それぞれ耐光性向上剤を含有するインクセット。

【請求項 15】 前記耐光性向上剤を 0.1～3 重量%する請求項 14 記載のインクセット。

【請求項 16】 請求項 1～8 の何れかに記載の記録媒体に記録された記録物。

【請求項 17】 請求項 9～13 の何れかに記載の染料インク又は請求項 14 若しくは 15 記載のインクセットを用いて記録された記録物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐ガス性等に優れ、長期保存が可能な記録物を提供し得る記録媒体、染料インク及びインクセットに関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年のインクジェット記録技術の革新的な進歩により、銀塩写真に匹敵するフルカラー画像の出力が可能となっている。このような高画質のフルカラー画像の出力に用いられるインクセットは、通常、少なくとも、シアン

(C)、マゼンタ (M) 及びイエロー (Y) の 3 色の染料インクを有している。しかし、シアン色の染料として広く用いられているフタロシアニン系染料は、耐光性に優れるものの、空気中に存在するオゾン、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、H<sub>2</sub>S、O<sub>2</sub>等の酸化性ガスにより劣化し易い、即ち耐ガス性に劣るという欠点を有する。このため、3 色の前記染料インクを備え、シアン色の染料インクがフタロシアニン系染料を含有するインクセットを用いて、記録媒体に文字及び／又は画像を形成された記録物は、耐ガス性に劣り、該記録物を室内等に掲示しておくと、強い光が殆ど当たらないにもかかわらず、全体的に青みを失って赤みを帯びてくる等、経時的に変退色するという問題があり、保存性、特に室内保存性の点で未だ銀塩写真には及ばない。また、近年の画像出力のブラック

(K) には、ハーフトーンの階調性と色相調整の関係から、C、M、Y によるコンボジットブラックを適用することが多いが、このような場合、シアン色の変退色は、ブラック色調の赤色へのシフトを招く結果となり、カラー画像の品質を極端に低下させる原因となる等の問題がある。

【0003】前記問題を解決すべく、例えば、特開昭 61-177279 号公報には、メルカプト基を有するヘテロ環化合物を含有するインクジェット記録媒体が開示

されており、また、特開平 8-295075 号公報には、アミノ酸を含有する記録媒体が開示されている。しかし、何れの記録媒体も、前記インクセットを用いて形成された文字及び／又は画像に実用上十分な耐ガス性を付与することはできず、室内保存性に優れた記録物を提供することは出来なかった。

【0004】また、特開平 7-276791 号公報には、インクジェット印刷法での使用に適した記録媒体として、メルカプト基を有するアミノ酸であるシステインを含有した記録用シートが開示されている。しかし、該記録用シートに、前記インクセットにより文字及び／又は画像を形成された記録物は、特にマゼンタ色及びイエロー色の染料インクによる記録部分が経時的に変退色し、室内等において長期保存が不可能であった。

【0005】従って、本発明の目的は、耐ガス性及び耐光性に優れた記録物、特に室内保存時においてフタロシアニン系染料による記録画像の変退色を起こすことがほとんどなく、長期保存が可能な記録物を提供し得る記録媒体、染料インク及びインクセットを提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成すべく、記録媒体に、C、M、Yの3色の染料インクを備えたインクセットにより記録画像を形成された記録物について、種々検討した結果、記録媒体又はC色のインク（フタロシアニン系染料を含有するインク）に、メルカプト基を有するアミノ酸を含有させることにより、フタロシアニン系染料を含有するインクにより形成された記録画像の耐ガス性を向上させることができることを知見すると共に、前記記録媒体又はM色及びY色の染料インクに、更に、耐光性向上剤を含有させることにより、前記メルカプト基を有するアミノ酸によるM色及びY色の染料の光劣化促進作用を抑制して、これらのインクにより形成された記録画像の耐光性を向上させることができることを知見した。

【0007】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、少なくとも、シアン、マゼンタ及びイエローの3色それぞれの染料インクを備え、シアン色の染料インクが、フタロシアニン系染料を含有するインクセットにより、文字及び／又は画像が形成される記録媒体において、メルカプト基を有するアミノ酸及び耐光性向上剤を含有する記録媒体を提供するものである。

【0008】また、本発明は、少なくとも、シアン色の染料及び水含有し、該シアン色の染料がフタロシアニン系染料である染料インクにおいて、メルカプト基を有するアミノ酸を含有する染料インク、及び該染料インクと共に、更に少なくともマゼンタ色及びイエロー色の染料インクを備え、これら2色の染料インクがそれぞれ耐光性向上剤を含有するインクセットを提供するものである。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下、先ず、本発明の記録媒体の好ましい実施形態について詳述する。本発明の記録媒体は、メルカプト基を有するアミノ酸及び耐光性向上剤を含有するもので、該メルカプト基を有するアミノ酸及び該耐光性向上剤は、基材上に設けられたインク受容層中に含有されていることが好ましい。

【0010】前記メルカプト基を有するアミノ酸としては、例えば、システイン及びその誘導体等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が用いられる。特にL-システインを用いることが好ましい。「アミノ酸」とは、分子内にアミノ基（ $-NH_2$ ）とカルボキシル基（ $-COOH$ ）とを有する化合物をいう。尚、本明細書においては、特に明記しない限り、「メルカプト基を有するアミノ酸」とは、光学異性体（L体及びD体）を含めたものを示す。

【0011】前記メルカプト基を有するアミノ酸は、前記インク受容層中、0.1～5重量%含有されることが好ましく、0.5～3重量%含有されることが更に好ましい。含有量が0.1重量%未満では、フタロシアニン系染料を含有する染料インクによる記録部分の酸化性ガスによる変退色を十分に抑制できず、5重量%超では、マゼンタ色及び／又はイエロー色の染料インクによる記録部分の耐光性が著しく低下するおそれがある。前記メルカプト基を有するアミノ酸の含有量は、記録媒体の単位面積当たりの重量で表すこともでき、その場合、前記インク受容層中、0.03～1.5 g/m<sup>2</sup>含有されることが好ましく、0.15～0.9 g/m<sup>2</sup>含有されることが更に好ましい。

【0012】前記インク受容層中に含有される前記耐光性向上剤としては、前記メルカプト基を有するアミノ酸により促進されるマゼンタ色及び／又はイエロー色の染料インクによる記録部分の光変退色（紫外光や可視光等の光による変退色）を防止し得るものであればよく、好ましくは、紫外線吸収剤、光安定剤、消光剤及び酸化防止剤からなる群から選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。

【0013】前記紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系、サルシレート系、ベンゾトリアゾール系及びシアノアクリレート系、並びに酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セレン及び酸化セリウム等の金属酸化物等が挙げられる。前記光安定剤としては、例えば、ヒンダードアミン系光安定剤（HALS）等が挙げられる。前記消光剤としては、例えば、ニッケルジブチルジチオカルバメート、硫酸ニッケル、シュウ酸ニッケル等のニッケル塩、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化ナトリウム、塩化カリウム等のハロゲン化金属塩、チオシアン酸カリウム、硫酸コバルト、硫酸銅、硫酸第一鉄等が挙げられる。前記酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール化合物、アミン化合物、リ

ン化合物、硫黄化合物等が挙げられる。これらのうち、特に、ヒンダードアミン系光安定剤が好ましい。

【0014】前記耐光性向上剤は、前記インク受容層中、0.1～3重量%含有されることが好ましく、0.5～2重量%含有されることが更に好ましい。含有量が0.1重量%未満では、マゼンタ色及び／又はイエロー色の染料インクによる記録部分の光変退色を十分に防止することができず、3重量%超では、インク吸収性が低下するおそれがある。

【0015】本発明の記録媒体は、少なくとも、シアン、マゼンタ及びイエローの3色それぞれの染料インクを備え、シアン色の染料インクが、フタロシアニン系染料を含有するインクセットにより、文字及び／又は画像が形成される。フタロシアニン系染料としては、例えば、C. I. ダイレクトブルー86、199等が挙げられ、特にC. I. ダイレクトブルー199を用いることが、インクの目詰まり防止の点で好ましい。これら3色の染料インクは、何れも染料、水及び各種添加剤からなるもので、この種のインクにおけるものと同様である。

【0016】本発明の記録媒体は、上述した以外は、この種の記録媒体と同様に構成されており、特に制限されない。本発明の記録媒体は、前記インク受容層が、多孔質顔料及びバインダーを含有する、いわゆる「空隙型」（吸収型ともいう）の記録媒体であることが好ましい。

【0017】前記インク受容層に含有される前記多孔質顔料としては、例えば、無定型シリカ、沈殿法シリカ、ゲルタイプのシリカ、気相法シリカ、擬ベーマイト等のアルミナ水和物、シリカ／アルミナハイブリッドゾル、スメクタイト粘土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、カオリン、白土、タルク、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が用いられる。特に、沈殿法又はゲルタイプのシリカが好ましい。また、本発明は、前記多孔質顔料のBETによる比表面積の大きいものに、より効果的である。

【0018】しかし、前記多孔質顔料のBETによる比表面積は、前記インク受容層上に形成された文字及び／又は画像の発色性や解像性等の画質の面と耐ガス性等の保存性の面とのバランスの観点から、好ましくは100～500m<sup>2</sup>/g、更に好ましくは200～400m<sup>2</sup>/gである。BETによる比表面積が100m<sup>2</sup>/g未満では、画像濃度が低下するおそれがあり、500m<sup>2</sup>/g超では、耐ガス性が低下して記録物の保存性に劣るおそれがある。

【0019】前記多孔質顔料の平均粒径は、通常顔料として使用できる範囲のものであればよいが、インク受容層の平滑性及び解像性等の画質の向上の観点から、好ましくは0.05～15μm、更に好ましくは0.1～10μmである。

【0020】前記多孔質顔料の含有量は、前記インク受

容層中、40～90重量%であることが好ましく、50～80重量%であることが更に好ましい。含有量が40重量%未満では、インク吸収性が低下するおそれがあり、90重量%超では、インク受容層の塗膜強度が低下するおそれがある。

【0021】前記インク受容層に含有される前記バインダーとしては、結着能力を有し、該インク受容層の強度を高め得るものであればよく、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニル、澱粉、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、スチレン-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系共重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のビニル系共重合体ラテックス、アクリル酸及びメタクリル酸の重合体等のアクリル系共重合体ラテックス等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が用いられる。特に、ポリビニルアルコールが好ましい。

【0022】前記バインダーの含有量は、前記多孔質顔料の総量の5～60重量%であることが好ましく、10～50重量%であることが更に好ましい。含有量が5重量%未満では、前記インク受容層の強度が低下するおそれがあり、60重量%超では、インクの吸収性又は染料の吸着性が低下するおそれがある。

【0023】本発明の記録媒体における前記インク受容層には、必要に応じ、染料定着剤、蛍光増白剤、耐水化剤、防かび剤、防腐剤、分散剤、界面活性剤、増粘剤、pH調整剤、消泡剤、保水剤等の添加剤を含有させることができ、これらの1種又は2種以上が用いられる。

【0024】前記インク受容層に含有できる前記染料定着剤としては、例えば、カチオン性有機物、多価金属イオン及びカチオン性界面活性剤等が挙げられる。前記カチオン性有機物としては、例えば、1級～3級アミン化合物、1級～3級アミン塩、4級アンモニウム塩等の低分子化合物や、1級～3級アミノ基、1級～3級アミン塩基若しくは4級アンモニウム塩基を有するオリゴマー又はこれらの基を有するポリマー等が挙げられ、具体的には、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドポリマー、エビハロヒドリン-2級アミンコポリマー、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド-二酸化硫黄コポリマー、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド-アクリルアミドコポリマー、ジアリルメチルアンモニウム塩コポリマー、ジアリルアミン塩酸塩-二酸化硫黄コポリマー、ジメチルメチルアミン塩酸塩コポリマー、ポリアリルアミン、ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミン4級アンモニウム塩化合物、(メタ)アクリルアミドアルキルアンモニウム塩ポリマー、4級アンモニウム塩基を含むアイオネン等が挙げられる。前記多価金属イオンとしては、Al<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等が挙げられる。前記カチオン性界面活性剤としては、塩化ベンザルコニウム等が挙げられる。これらの1種又は2種以上が用い

られ、特に、4級アンモニウム塩基を有するポリマーを用いることが好ましい。

【0025】前記染料定着剤の含有量は、前記インク受容層中、0.5～15重量%であることが好ましく、1～10重量%であることが更に好ましい。含有量が0.5重量%未満では、記録物の発色性及び耐水性の向上に効果がなく、15重量%超では、インク吸収性の低下や染料の析出による高光沢化（ブロンジング）が発生するおそれがある。

【0026】本発明の記録媒体を構成する前記基材としては、例えば、紙（サイズ処理紙を含む）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等を紙にコートしたレジンコート紙、パラライト紙やRCペーパー等の写真用基材、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂フィルム、合成紙、合成繊維で形成されたシート状物等が挙げられる。

【0027】前記基材の坪量は、50～120g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、70～100g/m<sup>2</sup>であることが更に好ましい。また、前記基材の厚みは、100～240μmであることが好ましく、140～200μmであることが更に好ましい。

【0028】本発明の記録媒体は、例えば、次のようにして製造される。まず、前述の如き各成分（メルカプト基を有するアミノ酸、耐光性向上剤、多孔質顔料、バインダー、染料定着剤その他の各種添加剤）を含む水系塗工液を調製する。そして、該水系塗工液を、公知の方法、例えば、ロールコーター法、ブレードコーター法、エアナイフコーター法、ゲートルールコーター法、サイズプレス法等により前記基材の表面に塗工し、熱風乾燥機、遠赤外線乾燥機等の公知の乾燥手段を用いて乾燥する。更に、前記インク受容層の表面強度及び平滑性を向上させる観点から、インク吸収能を低下させない程度に、カレンダー処理を施すこともできる。このようにして製造された本発明の記録媒体は、前記インク受容層の塗工量が、固形分換算で10～40g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、20～30g/m<sup>2</sup>であることが更に好ましい。塗工量が10g/m<sup>2</sup>未満では、インク受容層を設けなかった場合に比して染料の発色性の点で効果がなく、40g/m<sup>2</sup>超では、インク受容層の粉落ちが発生するおそれがある。尚、前記インク受容層自体の厚みとしては、10～40μmが好ましく、20～30μmが更に好ましい。

【0029】本発明の記録媒体に、前記インクセットにより文字及び／又は画像を形成された記録物は、耐候性（耐ガス性及び耐光性）に優れており、室内において長期保存が可能である。即ち、該記録物は、前記メルカプト基を有するアミノ酸の作用により、前記フタロシアニン系染料による記録画像の経時的な変退色がほとんどなく、また、前記耐光性向上剤の作用により、該メルカプト基を有するアミノ酸により促進されるマゼンタ色及び

イエロー色の染料の劣化が抑制されるので、これらの染料による記録画像の経時的な変退色もほとんどない。

【0030】次に、本発明の染料インクについて詳述する。本発明の染料インクは、シアン色の染料及び水を含むし、該シアン色の染料がフタロシアニン系染料である染料インクにおいて、メルカプト基を有するアミノ酸を含有させたものである。また、濃淡インクがある場合、特に淡インクに該メルカプト基を有するアミノ酸を含有させることが好ましい。フタロシアニン系染料としては、C. I. ダイレクトブルー86、199等が挙げられ、特にC. I. ダイレクトブルー199を用いることが、インクの見詰まり防止の点で好ましい。また、メルカプト基を有するアミノ酸としては、前述した本発明の記録媒体に含有できるものは特に制限なく用いることができ、L-システインを用いることが好ましい。

【0031】前記フタロシアニン系染料は、本発明の染料インク中、好ましくは0.5～4重量%、更に好ましくは1～3.5重量%含有される。含有量が0.5重量%未満では、印字濃度が不十分で文字及び／又は画像の発色性に欠け、4重量%超では、粘度の増大やインクジェット記録用インクとして用いた場合にノズルの目詰まりを起こすおそれがある。

【0032】また、前記メルカプト基を有するアミノ酸は、本発明の染料インク中、好ましくは0.1～3重量%、更に好ましくは0.5～2重量%含有される。含有量が0.1重量%未満では、耐ガス性向上に効果がなく、3重量%超では、インクが目詰まりするおそれがある。

【0033】本発明の染料インクに含有される水（主溶媒）としては、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水又は超純水を用いることができる。特に、紫外線照射又は過酸化水素添加等により滅菌処理した水を用いることが、カビやバクテリアの発生を防止してインクの長期保存を可能とする点で好ましい。

【0034】本発明の染料インクには、必要に応じ、浸透促進剤、界面活性剤、湿潤剤、ノズルの目詰まり防止剤、防腐剤・防カビ剤、pH調整剤、溶解助剤、酸化防止剤、表面張力調整剤、粘度調整剤、誘電率調整剤、酸素吸収剤等の各種添加剤を含有させることができ、これらの1種又は2種以上が用いられる。

【0035】本発明の染料インクにより、記録媒体に文字及び／又は画像を形成された記録物は、室内保存時においてフタロシアニン系染料による記録画像の変退色を起こすことがほとんどなく、長期保存が可能である。

【0036】次に、本発明のインクセットについて詳述する。本発明のインクセットは、少なくとも、シアン、マゼンタ及びイエローの3色それぞれの染料インクを備え、シアン色の染料インクとして、前述した本発明の染料インク（フタロシアニン系染料及びメルカプト基を有するアミノ酸を含有する染料インク）を備えたインクセ

ットであって、マゼンタ色及びイエロー色の染料インクに、それぞれ耐光性向上剤を含有させたものである。耐光性向上剤としては、前述した本発明の記録媒体に含有できるものは特に制限なく用いることができ、ヒンダードアミン系光安定剤を用いることが好ましい。

【0037】本発明のインクセットにおける前記マゼンタ色及び前記イエロー色の染料インクは、それぞれ前記耐光性向上剤を、0.1～3重量%含有することが好ましく、0.5～2重量%含有することが更に好ましい。含有量が0.1重量%未満では、シアン色の染料インクと、マゼンタ色及び／又はイエロー色の染料インクとの混色部分における、前記メルカプト基を有するアミノ酸によるマゼンタ色及びイエロー色の染料の光劣化促進作用を十分に抑制できず、このため該混色部分の光変退色を防止できない。また、含有量が3重量%超では、インクの発色性及び保存安定性が低下し、特にインクジェット記録方法に用いた場合には、ノズルの目詰まりが生じるおそれがある。

【0038】本発明のインクセットにおける前記マゼンタ色及び前記イエロー色の染料インクは、シアン色の染料インク同様、何れも染料と水を含有する。染料としては、水溶性のものが好ましく、具体的には、カラーインデックスにおいて酸性染料、直接染料、媒染染料、反応染料、可溶性建染染料、硫化染料及び食用色素等に分類されているものが挙げられる。また、水としては、前述したシアン色の染料インクにおけるものと同様のものが用いられ、更に必要に応じ、前記浸透促進剤等の各種添加剤を含有させることもできる。

【0039】本発明のインクセットにより、記録媒体に文字及び／又は画像を形成された記録物は、耐候性（耐ガス性及び耐光性）に優れており、室内において長期保存が可能である。特に、シアン色の染料インクと、マゼンタ色及び／又はイエロー色の染料インクとの混色部分における、前記メルカプト基を有するアミノ酸によるマゼンタ色及びイエロー色の染料の光劣化促進作用が十分に抑制されるので、該混色部分の経時的な光変退色がほとんどない。

【0040】本発明の記録媒体、染料インク及びインクセットは、主にインクジェット記録方法における記録紙又は記録液として用いられる。インクジェット記録方法は、インクの液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行う方法であればいかなる方法でもよいが、特にオンデマンド型のインクジェット記録方法が好ましい。オンデマンド型のインクジェット記録方法としては、例えば、プリンターヘッドに配設された圧電素子を用いて記録を行う圧電素子記録方法、プリンターヘッドに配設された発熱抵抗素子のヒーター等による熱エネルギーを用いて記録を行う熱ジェット記録方法等が挙げられるが、本発明の記録媒体、染料インク及びインクセットによれば、何れの記録方法を用いて記録した場合にも

優れた効果を発揮する。

【0041】本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。例えば、本発明の記録媒体の他の好ましい実施形態として、少なくともシアン、マゼンタ及びイエローの3色それぞれの染料インクを備え、シアン色の染料インクが、フタロシアニン系染料を含有し、マゼンタ色及びイエロー色の染料インクが、それぞれ耐光性向上剤を、好ましくは0.1～3重量%、更に好ましくは0.5～2重量%含有するインクセットにより、文字及び／又は画像が形成される記録媒体であって、そのインク受容層中に、メルカプト基を有するアミノ酸を、好ましくは0.1～5重量%、更に好ましくは0.5～3重量%含有する記録媒体でもよい。

【0042】また、本発明の記録媒体は、インク受容層を有さず、紙等の基材のみからなるものであってもよい。このような基材のみからなる記録媒体の製造は、例えば、基材に、サイズプレス法等により前記メルカプト基を有するアミノ酸及び／又は前記耐光性向上剤を含有する水溶液を塗布する方法や、基材を該水溶液中に浸漬する方法等により行うことができる。

【0043】また、本発明の記録媒体を、前述の如く基材上にインク受容層を設けてなる構成とする場合、該インク受容層は、基材の片面に設けてもよく、両面に設けてもよい。また、本発明の記録媒体は、前記「空隙型」の記録媒体のみならず、そのインク受容層が、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等の水溶性樹脂を主成分として含有する、いわゆる「膨潤型」の記録媒体でもよい。

【0044】また、空隙型である本発明の記録媒体の製造に際しては、前記メルカプト基を有するアミノ酸及び前記耐光性向上剤以外の成分（多孔質顔料、バインダー、染料定着剤その他の各種添加剤）を含有する水系塗工液を調製し、該水系塗工液を基材に塗工し乾燥した後、該基材を該メルカプト基を有するアミノ酸及び該耐光性向上剤を含有する水溶液中に浸漬する方法、又は該水溶液をサイズプレス法等により塗布又はスプレー等で噴霧する方法等により行うこともできる。

【0045】また、本発明の染料インクは、シアン色の染料として、前記フタロシアニン系染料と共に、他の染料、例えば、C. I. アシッドブルー9、22、40、59、93、102、104、113、117、120、167、229、234、C. I. ダイレクトブルー6、22、25、71等を含有してもよい。

【0046】また、本発明のインクセットは、少なくとも、シアン、マゼンタ及びイエローの3色の染料インクを備えていればよく、4色以上の染料インクを備えていてもよい。

【0047】

【実施例】以下に、本発明の実施例を示す。しかしながら、本発明は、かかる実施例に制限されるものではない

ことはいうまでもない。尚、以下の例中、「部」及び「%」は、特に明示しない限りそれぞれ重量部及び重量%を示す。

【0048】〔記録媒体の製造〕下記組成の塗工液1を調製した。得られた塗工液1を、基材（商品名「マシュ\*

＜塗工液1の組成＞

・シリカ	100重量部
（商品名「ファインシールX37B」、（株）トクヤマ製）	
・ポリビニルアルコール（10%水溶液）	400重量部
（商品名「ゴーセナールT-330」、日本合成化学（株）製）	
・カチオンポリマー	25重量部
（商品名「ネオフィックスRP-70」、日華化学工業（株）製）	
・L-システイン	3重量部
・水	600重量部

【0050】前記塗工液1に更に耐光性向上剤1（商品名「SEESORB101S」、シプロ化成（株）製）3重量部を含有させた以外は前記塗工液1と同一組成の塗工液2を用い、前記〔記録媒体の製造〕と同様にして記録媒体2を製造した。

【0051】前記塗工液2における前記耐光性向上剤1に代えて、耐光性向上剤2（商品名「アデカスタプルA-77」、旭電化工業（株）製）を用いた以外は前記塗工液2と同一組成の塗工液3を用い、前記〔記録媒体の製造〕と同様にして記録媒体3を製造した。

【0052】前記塗工液1におけるL-システインに代えて、前記耐光性向上剤1を用いた以外は前記塗工液1と同一組成の塗工液4を用い、前記〔記録媒体の製造〕と同様にして記録媒体4を製造した。

※

＜シアンインク1の組成＞

・C. I. ダイレクトブルー199	3重量部
・トリエチエングリコールモノブチルエーテル	10重量部
・グリセリン	10重量部
・トリエタノールアミン	1重量部
・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.01重量部
・アセチレングリコール界面活性剤	1重量部
（商品名「オルフィンE1010」、日信化学（株））	
・防腐剤	0.3重量部
（商品名「プロキセルXL-2」、アビシア（株））	
・イオン交換水	65重量部

【0057】

40

＜シアンインク2の組成＞

・C. I. ダイレクトブルー199	3重量部
・L-システイン	1重量部
・トリエチエングリコールモノブチルエーテル	10重量部
・ジエチレングリコール	10重量部
・グリセリン	10重量部
・トリエタノールアミン	1重量部
・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.01重量部
・アセチレングリコール界面活性剤	1重量部
（商品名「オルフィンE1010」、日信化学（株））	

\*マロ」、王子製紙（株）製）に、バーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が20g/m<sup>2</sup>となるように塗工し、130℃で1分間加熱乾燥してインク受容層を設け、記録媒体1を製造した。

【0049】

※【0053】前記塗工液1におけるL-システインに代えて、前記耐光性向上剤2を用いた以外は前記塗工液1と同一組成の塗工液5を用い、前記〔記録媒体の製造〕と同様にして記録媒体5を製造した。

【0054】前記塗工液1においてL-システインを用いない以外は前記塗工液1と同一組成の塗工液6を用い、前記〔記録媒体の製造〕と同様にして記録媒体6を製造した。

【0055】〔染料インクの調製〕組成物の混合液を調製し、該混合液を孔径1μmのメンブランフィルターにより加圧濾過して、下記組成の染料インクをそれぞれ調製した。

【0056】



- ・防腐剤 0.3重量部  
(商品名「プロキセルXL-2」、アビシア(株))
- ・イオン交換水 65重量部

【0058】

## &lt;マゼンタインク1の組成&gt;

- ・C. I. アシッドレッド52 1.5重量部
- ・C. I. アシッドレッド249 1.5重量部
- ・トリエチエングリコールモノブチルエーテル 10重量部
- ・ジェチレングリコール 10重量部
- ・グリセリン 10重量部
- ・トリエタノールアミン 1重量部
- ・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.01重量部
- ・アセチレングリコール界面活性剤 1重量部  
(商品名「オルフィンE1010」、日信化学(株))
- ・防腐剤 0.3重量部  
(商品名「プロキセルXL-2」、アビシア(株))
- ・イオン交換水 65重量部

【0059】

## &lt;マゼンタインク2の組成&gt;

- ・C. I. アシッドレッド52 1.5重量部
- ・C. I. アシッドレッド249 1.5重量部
- ・耐光性向上剤1 1重量部
- ・トリエチエングリコールモノブチルエーテル 10重量部
- ・ジェチレングリコール 10重量部
- ・グリセリン 10重量部
- ・トリエタノールアミン 1重量部
- ・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.01重量部
- ・アセチレングリコール界面活性剤 1重量部  
(商品名「オルフィンE1010」、日信化学(株))
- ・防腐剤 0.3重量部  
(商品名「プロキセルXL-2」、アビシア(株))
- ・イオン交換水 65重量部

【0060】

## &lt;マゼンタインク3の組成&gt;

- ・C. I. アシッドレッド52 1.5重量部
- ・C. I. アシッドレッド249 1.5重量部
- ・耐光性向上剤2 1重量部
- ・トリエチエングリコールモノブチルエーテル 10重量部
- ・ジェチレングリコール 10重量部
- ・グリセリン 10重量部
- ・トリエタノールアミン 1重量部
- ・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.01重量部
- ・アセチレングリコール界面活性剤 1重量部  
(商品名「オルフィンE1010」、日信化学(株))
- ・防腐剤 0.3重量部  
(商品名「プロキセルXL-2」、アビシア(株))
- ・イオン交換水 65重量部

【0061】

## &lt;イエローインク1の組成&gt;

- ・C. I. アシッドイエロー32 2重量部

15

16

- ・トリエチエングリコールモノブチルエーテル 10重量部
- ・ジエチレングリコール 10重量部
- ・グリセリン 10重量部
- ・トリエタノールアミン 1重量部
- ・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.01重量部
- ・アセチレングリコール界面活性剤 1重量部  
(商品名「オルフィンE1010」、日信化学(株))
- ・防腐剤 0.3重量部  
(商品名「プロキセルXL-2」、アビシア(株))
- ・イオン交換水 65重量部

【0062】

&lt;イエローインク2の組成&gt;

- ・C. I. アシッドイエロー32 2重量部
- ・耐光性向上剤1 1重量部
- ・トリエチエングリコールモノブチルエーテル 10重量部
- ・ジエチレングリコール 10重量部
- ・グリセリン 10重量部
- ・トリエタノールアミン 1重量部
- ・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.01重量部
- ・アセチレングリコール界面活性剤 1重量部  
(商品名「オルフィンE1010」、日信化学(株))
- ・防腐剤 0.3重量部  
(商品名「プロキセルXL-2」、アビシア(株))
- ・イオン交換水 65重量部

【0063】

&lt;イエローインク3の組成&gt;

- ・C. I. アシッドイエロー32 2重量部
- ・耐光性向上剤2 1重量部
- ・トリエチエングリコールモノブチルエーテル 10重量部
- ・ジエチレングリコール 10重量部
- ・グリセリン 10重量部
- ・トリエタノールアミン 1重量部
- ・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.01重量部
- ・アセチレングリコール界面活性剤 1重量部  
(商品名「オルフィンE1010」、日信化学(株))
- ・防腐剤 0.3重量部  
(商品名「プロキセルXL-2」、アビシア(株))
- ・イオン交換水 65重量部

【0064】〔実施例1～9並びに比較例1及び2〕

C、M、Yの3色の前記染料インクを、インクジェット  
プリンター(商品名「EM-900」、セイコーエプ  
ソン(株)製)のインクカートリッジにおけるインク室  
(C、M、Y各色1室)に、下記表1の組み合わせでそ  
れぞれ充填し、前記記録媒体1～6それぞれに対して、  
C、M、Y及びブラック(Bk)の各色単色ベタ印字を  
行い、記録物を作製した。Bk色は、C、M、Yの3色  
のインクによるコンボジットブラックによった。尚、実  
施例1～4は、本発明の記録媒体の実施例であり、実施  
例5～7は、本発明の染料インクの実施例であり、実施  
例8及び9は、本発明のインクセットの実施例である。

また、比較例1及び2は、記録媒体、染料インク及びイ  
ンクセットの比較例である。

【0065】〔耐光性、室内保存性及び耐オゾン性の評  
価〕前記記録物について、下記の〔耐光性の評価方  
法〕、〔室内保存性の評価方法〕及び〔耐オゾン性の評  
価方法〕により評価した。それらの結果を下記表1に示  
す。

【0066】〔耐光性の評価方法〕キセノンウェザオメ  
ーターCi35A(アトラスエレクトリックデバイス社  
製)を用い、温度40℃、相対湿度50%RH、ブラッ  
クパネル温度63℃、340nmでの照度0.52W/  
m<sup>2</sup>の条件で、記録物に対して光照射処理(光照射時間

50時間)を行った。光照射処理前後の記録物におけるC、M、Y各色部分それぞれについての光学濃度(OD)を、グレッグ濃度計(グレッグ社製)を用いて測定し、次式により光学濃度残存率(ROD)を求めた。

$$ROD(\%) = (D/D_0) \times 100$$

D : 光照射処理後の記録物のOD

D<sub>0</sub> : 光照射処理前の記録物のOD

RODの数値が大きいほど、耐光性に優れることを示す。

【0067】〔室内保存性の評価方法〕記録物を室内(室温24℃、相対湿度60%RH)の壁に貼り、1ヶ月間放置した。この記録物の印字直後からのBk色部分\*

\*についての色差( $\Delta E^*ab$ )を求めた(JIS Z 8730に準拠)。 $\Delta E^*ab$ の数値が小さいほど、室内保存性に優れることを示す。

【0068】〔耐オゾン性の評価基準〕記録物を、温度24℃、相対湿度60%RH、オゾン濃度10ppmで保たれる遮光された槽内に120分間放置してオゾン処理を行った。この記録物のオゾン処理前からのBk色部分についての色差( $\Delta E^*ab$ )を求めた(JIS Z 8730に準拠)。 $\Delta E^*ab$ の数値が小さいほど、耐オゾン性に優れることを示す。

【0069】

【表1】

		記録媒体	染料インク			耐光性 [ROD (%) ]			室内保存性*1	耐オゾン性*1
			C	M	Y	C	M	Y	[ΔE* ab]	[ΔE* ab]
実施例	1	2	1	1	1	94	71	76	1.3	6.3
	2	3	1	1	1	94	72	77	1.1	6.3
	3	1	1	2	2	93	73	78	1.2	6.2
	4	1	1	3	3	93	74	78	1.3	6.2
	5	4	2	1	1	94	77	81	1.4	6.0
	6	5	2	1	1	94	76	80	1.3	5.9
	7	6	2	1	1	93	69	73	1.9	6.0
	8	6	2	2	2	93	77	81	1.3	5.9
	9	6	2	3	3	93	76	80	1.2	6.0
比較例	1	6	1	1	1	93	69	73	4.2	11.2
	2	1	1	1	1	93	67	72	2.8	6.2

\*1: Bk色(C、M、Yの3色のインクによるコンジットブラック)部分についての値。

【0070】表1に示す結果から明らかなように、実施例1～9は何れも耐光性(特にM色及びY色についての耐光性)、室内保存性及び耐オゾン性に優れることが分かる。これに対し、比較例1は、室内保存性及び耐オゾン性共に悪い。また、比較例2は、耐オゾン性には優れるが、室内保存性が悪い。

【0071】

※【発明の効果】本発明の記録媒体、染料インク及びインクセットによれば、耐ガス性及び耐光性に優れ、特に室内保存時においてフタロシアニン系染料による記録画像の変退色を起こすことがほとんどなく、長期保存が可能な記録物を提供することができる。また、本発明の記録媒体、染料インク及びインクセットは、特にインクジェット記録方法に好適に用いられる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02 FC06  
2H086 BA15 BA31 BA38 BA56 BA59  
BA62  
4J039 BC27 BC34 BC60 BE02 GA24